

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02319042 \*\*Image available\*\*  
NEGATIVE TYPE RESIST MATERIAL

PUB. NO.: 62-235942 A]  
PUBLISHED: October 16, 1987 (19871016)  
INVENTOR(s): ITO TOSHIO  
              OTA TSUNEAKI  
              YAMASHITA YOSHIO  
              KAWAZU TAKAHARU  
APPLICANT(s): OKI ELECTRIC IND CO LTD [000029] (A Japanese Company or  
              Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 61-078346 [JP 8678346]  
FILED: April 07, 1986 (19860407)  
INTL CLASS: [4] G03C-001/71; G03C-001/68; G03F-007/10; H01L-021/30  
JAPIO CLASS: 29.1 (PRECISION INSTRUMENTS -- Photography &  
Cinematography);  
              42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)  
JAPIO KEYWORD: R044 (CHEMISTRY -- Photosensitive Resins)  
JOURNAL: Section: P, Section No. 684, Vol. 12, No. 102, Pg. 160, April  
              05, 1988 (19880405)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtain the titled material having high resistance against O(sub  
2)-RIE and high sensitivity against high energy rays such as electron rays  
and X rays by incorporating a specific compound to the titled material.

CONSTITUTION: The titled material is composed of allylsilsesquioxane (PAS)  
which is shown by formula I, and has trimethyl silyl group as the end  
group. The mol.wt. of the PAS is preferably 3,000-100,000. The titled  
material shows excellent characteristics by using it as an upper layer in  
two layer resist method. Especially, a fine pattern can be formed with a  
high through-put on a substrate having a complex difference in level via a  
relatively thick smoothing layer by using the titled resist.  
{INSERT IMAGE BMP "J02362C2.bmp"}

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-235942

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月16日

G 03 C 1/71

3 2 3

7267-2H

1/68

3 4 1

7267-2H

G 03 F 7/10

// H 01 L 21/30

Z-7376-5F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ネガ型レジスト材料

⑯ 特 願 昭61-78346

⑰ 出 願 昭61(1986)4月7日

特許法第30条第1項適用 昭和60年4月1~4日 応用物理学会他共催の第33回応用物理学関係連合講演会において講演予稿集をもって発表

⑱ 発 明 者 伊 東 敏 雄 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気工業株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 太 田 恒 明 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気工業株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 山 下 吉 雄 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気工業株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 河 津 隆 治 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気工業株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 沖電気工業株式会社 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 菊 池 弘

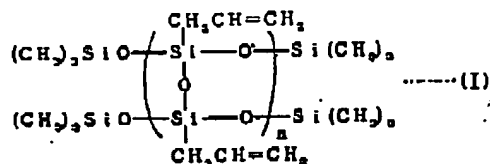
## 明 細 書

## 1 発明の名称

ネガ型レジスト材料

## 2 特許請求の範囲

次の一般式(I)、



(式中nは正の整数)で表わされる末端にトリメチルシリル基を有するポリ(アリルシルセスキオキサン)からなるネガ型レジスト材料。

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は半導体装置等の製造に使用する微細加工用ネガ型レジスト材料に関するものである。

(従来の技術)

近年半導体装置等の高密度化、高集積化は著しく、かかる半導体装置のための微細パターン形成に関する技術的要求が非常に厳しくなっており

る。

特に大規模集積回路等の製造工程では段差を有する基板上にレジストパターンを形成する必要があるが、この場合、単層レジスト法では設計通りの寸法でパターン形成することは困難である。

かかる問題に対処するための多層レジスト、例えば3層レジストはパターン形成における工程数の増加に陥点があり、工程数のより少ない二層レジスト法が最も有望とされ各種提案がなされている。そしてこれに適したレジスト材料の開発が進められているが、かかるレジスト材料に要求される特性としては、高感度及び高解像性に加え、得られたパターンをマスクとして下層レジストを $\text{O}_2$ -RIEでエッチングする際のエッチング耐性の高いことが非常に重要である。

例えば「第4回フォトポリマーコンファレンス講演要旨集、1985、P97~105」には、上述の二層レジスト法に用いる上層レジストとして、 $\text{O}_2$ -RIE耐性の高いケイ素含有電子線レジスト(Silicon-based negative resist、

## 特開昭62-235942(2)

以下SNR) についての開示がある。この開示によれば、上記SNRは加速電圧20KVの電子線に対して、 $D_{90}^{0.1} = 5.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度、 $0.2 \mu\text{m}$ のラインアンドスペースの解像力、及び常用のAZレジストに対して約20倍の $\text{O}_2$ -RIE耐性を有するとされている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、このSNRの特性中、電子線感度 $D_{90}^{0.1}$ が $5.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 及び $\text{O}_2$ -RIE耐性のAZレジストの20倍程度に対しては、近年の厳しい技術的要請を満たすための感度及び $\text{O}_2$ -RIE耐性としては必ずしも充分ではない。その結果スループットが不充分であり、下層レジストの膜厚を十分に厚くすることが困難であるなどの問題点があった。

(問題点を解決するための手段)

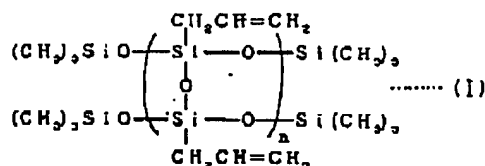
ここに発明者等は、かかる問題を解決すべく電子線、X線などの高エネルギー線に対し高感度でかつ高い $\text{O}_2$ -RIE耐性を有するネガ型レジスト材料に関し検討を重ねた結果この発明を完成したのである。

上に本発明のレジスト材料PAS(4)を厚く塗布する(第1図a, b)。

次に例えば加速電圧20KVの電子線を用いてパターン描画を行いこれを現像することにより下層ポリマー(3)上にPASのパターン(4')を形成する。ここでPASは後述するように、高感度であり、高スループットで描画を行なうことができる。得られたPASのパターン(4')をエッチングマスクとして、下層ポリマー(3)を $\text{O}_2$ ガスを用いた反応性イオンエッチング( $\text{O}_2$ -RIE)により、パターンを下層ポリマーに転写する(同c, d)。PASは後述第3図で明らかなようにその $\text{O}_2$ -RIE耐性がAZ2400の約80倍以上にもなる高い値を示し、上層PASの膜厚を薄く、下層ポリマーの膜厚を厚くしてもよい。

従ってこの発明のPASを用いることにより高アスペクト比の微細レジストパターンが得られる。具体的には下層AZ2400を $2 \mu$ 、PASを $0.2 \sim 0.3$ とした実施例で約4、更に下層を $3 \mu$ として約8が可能であった。

即ち本発明は、次の一般式(I)、



(式中nは正の整数)で表わされる末端にトリメチルシリル基を有するポリ(アリルシルセスキオキサン)からなるネガ型レジスト材料である。

この発明のネガ型レジスト材料は上記式(I)で示される末端がトリメチルシリル基で保護されたポリ(アリルシルセスキオキサン)(以下PASと略称する)で構成される。

ゲル化せずに得られるPASの分子量は概ね1,000~500,000程度であるが、特に良好なレジスト膜を形成するためには、3,000~100,000程度の範囲にあるのが良い。この発明による上記レジスト材料を二層レジスト法の上層として用いる方法の一例を第1図により説明する。即ち、基板(1)を有する基板(2)上に、平坦化層として常法の下層ポリマー(3)を比較的厚く塗布し、さらにこの

(作用)

本発明レジスト材料は、上記構造式からなり、即ちポリシルセスキオキサンのケイ素原子上の置換基としてアリル基が導入され、シロキサン系樹脂の持つ高い $\text{O}_2$ -RIE耐性に加えて、 $D_{90}^{0.1} = 0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の高い電子線感度が付与され、更にモノマーユニット当り、2個のアリル基を有し架橋密度を上昇することにより現像時の膨潤を抑え、クォータミクロンのパターンが解像し得るものと考えられる。

(実施例)

以下、この発明を具体的な実施例により説明する。

## レジスト材料の合成

炭酸水素ナトリウム67.5g(0.81mol)を水100ml、THF200mlの混合溶液中に加え0~10℃に冷却する。激しく攪拌しながらこの溶液中に、アリルトリクロロシラン39.5g(0.27mol)をTHF300mlに溶解させた溶液を30分間で滴下した。この間反応液の温度は

特開昭62-235942 (3)

10℃以下に保ち、滴下終了後10℃以下でさらに2時間風干を続けた。得られた反応液からTHF層を分離し水層を300mlのTHFで5回洗い、先のTHF層と共に無水硫酸マグネシウムで乾燥した。次に浴温30℃以下でこの溶液からTHFを減圧下に溜去し、アリルトリヒドロキシシランの低重合物を無色油状物として得た(収量27.5g, 収率85%)。

得られたアリルトリヒドロキシシランの低重合物1.1g(9.2mmol)をキシレン1.1gに溶解し、溶液にKOH粉末5.1mg(0.09mmol)を加え1時間加熱還流させ、室温まで冷却した後過剰量のトリメチルクロロシラン(0.4ml)を加え、100℃5分間加熱した後室温まで冷却した。反応物を5mlベンゼンで希釈しこれをメタノール中に注加し生成沈降物を減圧下に乾燥することにより無色の末端トリメチルシリル保護のポリ(アリルシルセスキオキサン)、PAS 8gを得た。

PASのIRスペクトルは以下の通りであった。

$\nu_{max}$  (film) 1641, 1128, 1051  $cm^{-1}$

又PASの90MHz  $^1H$ NMRスペクトルを以下に示す。

$\delta$  (CDCl<sub>3</sub>) 1.8~2.0, 4.7~5.0, 5.5~6.0

強度比 2:2:1

更に上記合成条件のもとで得られたPASの重量平均分子量MWは約4000であった(測定は単分散ポリスチレン標準としてGPCで行った)。

#### 実施例1(感度及び解像力)

上述のPASの20重量%をキシレンに溶解し、孔径0.2μmのフィルターで濾過しレジスト液とした。このレジスト液をシリコン基板上に0.4μm厚にスピンコーティングし、80℃にて30分間ソフトバークを行なった。加速電圧20KVの電子線を照射量を変化させながらパターン描画を行い、これらを酢酸イタリルで一分間現像し、イソプロパノールでリンスを行った後、100℃にて10分間ベーキングを行った。得られたネガパターンの膜厚を測定し、初期膜厚で規格化した残存膜厚を、電子線照射量の常用対数に対してプ

ロットし第2図に示した。残膜率0.8における電子線照射量、いわゆる感度( $D_{0.8}^{0.5}$ )は約0.1μC/cm<sup>2</sup>であった。

又、残膜率が1となる電子線照射量1μC/cm<sup>2</sup>を用いて得られたパターンをSEMで観察したところ0.13及び0.25の孤立したラインが解像されていた。又0.13及び0.25のラインアンドスペースは解像不充分であったが、これはレジストが単層であることによる近接効果が大きいことが原因と考えられる。

上記パターン形成のための現像溶液としては、上記酢酸イタリル等の酢酸エステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の炭化水素溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類なども使用し得る。

#### 実施例2(ドライエッチング耐性)

既に説明したように二層レジスト法の上層レジスト層はその解像力を向上させるためにその膜厚はできるだけ薄くする方が有利である。例えば具体的に0.2μm厚の上層パターンをマスクとして

比較的厚い下層ポリマー(2~3μm)をエッチングするには、極めて高いO<sub>2</sub>-RIE耐性が必要である。

実施例1による本発明PASと常法のAZ-2400膜(シップレー社、以下同じ)のO<sub>2</sub>-RIE耐性を、エッチング条件としてパワー密度: 0.08W/cm<sup>2</sup>, O<sub>2</sub>-流量: 20SCCM, O<sub>2</sub>ガス圧: 5.0Paにて行い比較した結果を第3図に示した。

同図によれば、本発明PASのO<sub>2</sub>-RIE耐性はAZ-2400のその80倍以上であり、特に初期(10分以内)のエッチング速度が小さい値を示した。従って本発明PASを用いることにより下層を例えば2μm厚のAZ-2400とした二層法で充分エッチングマスクとして好適であるとが確認された。

#### 実施例3(2層レジストパターンの形成)

シリコンウェハ上にAZ-2400を2.0μm厚に回転塗布した後、200℃、1時間ハードベーキングを行い、次にこの上に上記PASを0.2μm厚に同様に回転塗布し60℃で30分間ソフト

特開昭62-235942(4)

トベキングを行った。加速電圧20KVの電子線を用い照射線量 $1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ でパターン描画を行い、酢酸イソアミルで一分間剥離し更にイソプロパノールでリンスを行った後100℃で10分間ポストベキングを行った。得られたAZレジスト上のPASパターンをSEMで観察したところ $0.13\mu\text{m}$ の孤立ライン及び $0.25\mu\text{m}$ のラインアンドスペースが浮現されていることが認められた。

次に上記PASパターンをエッチングマスクとして、下層AZレジストを、 $\text{O}_2$ -RIEによりエッチング条件 $\text{O}_2$ ガス圧:  $5.0\text{ Pa}$ ,  $\text{O}_2$ ガス流量:  $20\text{ SCCM}$ , パワー密度:  $0.08\text{ W}/\text{cm}^2$ , エッチング時間: 25分間にてエッチングした。得られた2層レジストパターンの断面をSEMにより観察したが、 $0.13\mu\text{m}$ の孤立ラインはサイドエッチのため形成できなかったが、 $0.25\mu\text{m}$ のラインアンドスペースはほぼ矩形のパターンとして形成されたことが認められた。

(発明の効果)

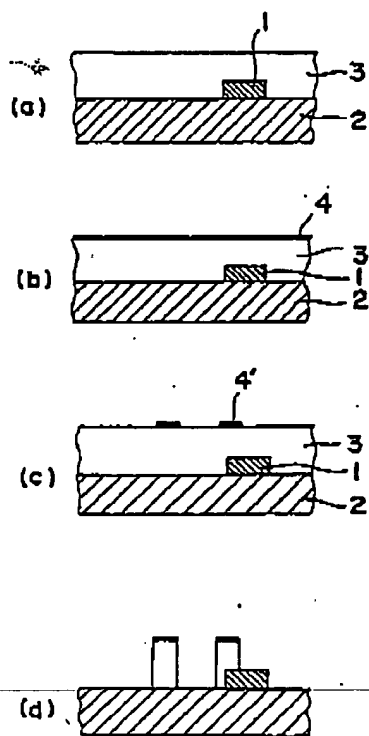
本発明のレジスト材料は、上記説明で明らかな

ように二層レジスト板の上層として用いることにより、優れた特性を示し、特に複雑な段差基板上で比較的厚い平坦化層を介して微細パターンを高スループットで形成できるのであり、上記厳しい要請に応じ得る効果は工業的に利用価値が非常に大きい。

#### 4. 図面の簡単な説明

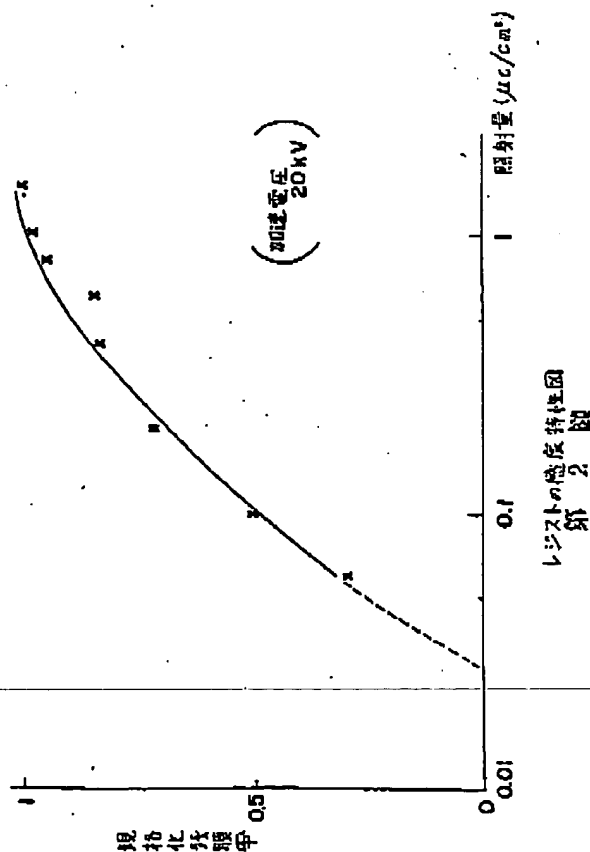
第1図は本発明レジストを用いたパターン形成工程説明図、第2図は本発明レジストの感度特性図、第3図は同エッチング特性図である。

特許出版人 沖電気工業株式会社  
代理人 弁理士 菊池 弘

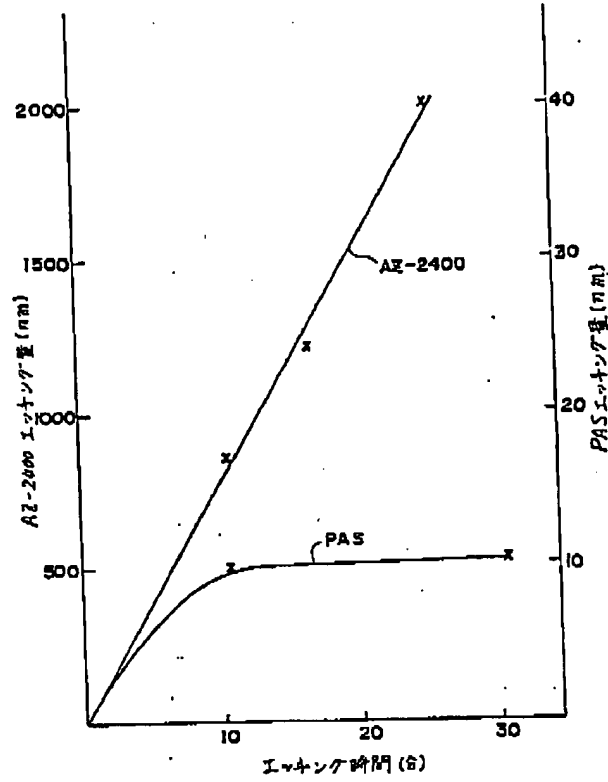


この発明のレジスト材料によるパターン形成工程説明図

第1図



特開昭62-235942(5)



エッチング特性図  
第 3 図